

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 035 601 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**21.12.83**

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 22 C 1/04, C 22 F 1/08**

21

Anmeldenummer: **80200184.2**

22

Anmeldetag: **03.03.80**

54

**Verfahren zur Herstellung einer Gedächtnislegierung.**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.09.81 Patentblatt 81/37**

73

Patentinhaber: **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Haselstrasse, CH-5401 Baden (CH)**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**21.12.83 Patentblatt 83/51**

72

Erfinder: **Melton, Keith, Dr., Sonnenrainstrasse 291, CH-5453 Busslingen AG (CH)**  
Erfinder: **Mercier, Olivier, Dr., Geissbergstrasse 19, CH-5400 Ennetbaden AG (CH)**  
Erfinder: **Riegger, Helmut, Dr., Sonnenrainstrasse 295, CH-5453 Busslingen AG (CH)**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT SE**

56

Entgegenhaltungen:  
**DE - A - 2 129 125**  
**DE - A - 2 856 082**  
**DE - B - 2 006 066**  
**GB - A - 1 404 889**  
**US - A - 3 783 037**

**EP 0 035 601 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Verfahren zur Herstellung einer Gedächtnislegierung

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer Gedächtnislegierung nach der Gattung des Anspruchs 1.

Gedächtnislegierungen vom Typ Cu/Al oder vom Typ Cu/Al plus mindestens einem der Elemente Ni, Fe, Mn und Co sind bekannt und in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben worden (z. B. 5 US-PS 3 783 037). Derartige Gedächtnislegierungen, die dem allgemeinen Typ mit der  $\beta$ -Hochtemperaturphase angehören, werden allgemein schmelzmetallurgisch hergestellt.

Beim Gießen dieser Legierungen wird in der Regel ein grobkörniges Gefüge erhalten, welches durch die anschließende Glühung im Bereich der  $\beta$ -Mischkristalle durch Kornwachstum noch weiter vergrößert wird und durch thermomechanische Behandlung nicht mehr rückgängig gemacht werden 10 kann. Dementsprechend sind die mechanischen Eigenschaften, vor allem die Dehnung und Kerbzähigkeit solcherweise hergestellter Gedächtnislegierungen verhältnismäßig schlecht und ihr Anwendungsbereich begrenzt.

Es besteht daher ein Bedürfnis, diese Gedächtnislegierungen verfahrenstechnisch derart zu verbessern, daß für sie weitere praktische Anwendungsgebiete erschlossen werden können.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Gedächtnislegierungen des Typs Cu/Zn/Al pulvermetallurgisch, ausgehend von fertigen, der Endzusammensetzung entsprechenden Ausgangslegierungen herzustellen (z. B. M. Follon, E. Aernoudt, Powder-metallurgically processed shape-memory alloys, 5th 15 European Symposium on Powder Metallurgy, Stockholm 1978, S. 275—281). Dabei wird das fertige Pulver eingekapselt, kaltverdichtet, warmverdichtet und stranggepreßt.

Diese Methode ist jedoch zur Herstellung von kompakten und dichten Fertigkörpern aus Cu/Al/Ni ungeeignet, da sich das Pulver nicht verdichten läßt und wieder zerfällt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für Gedächtnislegierungen vom Typ Cu/Al oder vom Typ Cu/Al plus mindestens einem der Elemente Ni, Fe, Mn und Co anzugeben, das zu dichten, kompakten Körpern mit guten mechanischen Eigenschaften und 25 gleichzeitig zu genau reproduzierbaren Werten der Umwandlungstemperatur und anderen mit dem Gedächtniseffekt zusammenhängenden Größen führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Der Kern des neuen Verfahrens besteht darin, weder von Elementarpulvern noch von einem der Endlegierung entsprechenden Ausgangspulver auszugehen, sondern eine Mischung aus vorlegierten Pulvern und speziell zusammengesetzter Pulvermischungen zu benutzen. Damit kann die erforderliche 30 Duktilität bei weitgehender Freiheit bezüglich Zusammensetzung dem Verarbeitungsprozeß optimal angepaßt werden.

Die Korngröße der Kristallite des fertigen Körpers kann weitgehend vorausbestimmt werden. Ein Kornwachstum ist nicht zu befürchten. Zusammenhängende, die Homogenisierung behindernde und 35 die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigende Oxydhäute werden vermieden. Falls zu einem bestimmten geringen Prozentsatz vorhanden, liegen die Metalloxyde in feiner Verteilung als Dispersoide vor und wirken kornwachstumshemmend und günstig auf die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes ein.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele beschrieben:

40

## Ausführungsbeispiel I:

Es wurde ein Rundstab aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

45 Aluminium: 12,75 Gew.-%  
Nickel: 3 Gew.-%  
Kupfer: 84,25 Gew.-%

Als Ausgangsmaterialien wurden folgende Pulver verwendet:

50

Pulver A: Cupro-Aluminium: 93 Gew.-% Cu; 7 Gew.-% Al, erschmolzen, atomisiert; Korngröße 40—100  $\mu\text{m}$ . Hersteller Baudier.

55

Pulver B: Aluminium premixe 202 AC: 96 Gew.-% Al; 4 Gew.-% Cu, Korngröße 23—28  $\mu\text{m}$ . Hersteller Alcoa.

60

Pulver C: Reinnickel: 100 Gew.-% Ni Korngröße 44  $\mu\text{m}$ . Mond-Nickel (z. B. Int. Nickel Co.)

Folgende Einwaage wurde während 10 min in einem Taumelmischer gemischt:

|           |          |
|-----------|----------|
| Pulver A: | 903,03 g |
| Pulver B: | 66,97 g  |
| Pulver C: | 30 g     |
| Total:    | 1000 g   |

5

240 g dieser Pulvermischung wurden in einen Gummischlauch von 20 mm Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von 8000 bar isostatisch zu einem Zylinder von 18 mm Durchmesser und 220 mm Höhe verpreßt. Der Grünling wurde im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 950°C während 1 h reduziert und vorgesintert und anschließend im Argonstrom bei einer Temperatur von 950°C während 19 h fertiggesintert. Der rohe Sinterkörper wurde auf einen Durchmesser von 17 mm abgedreht, in ein weichgeglühtes Kupferrohr von 20 mm Außendurchmesser eingeführt und durch Abdecken der Enden mittels Stöpsel und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Das derart gebildete Werkstück wurde nun abwechselungsweise einer thermomechanischen Bearbeitung und einer Homogenisierungsglühung im Argonstrom während je 1 h bei 950°C unterworfen. Im vorliegenden Fall bestand die thermomechanische Bearbeitung in einem Rundhämmern bei 950°C, wobei im 1. Rundhämmerstich der Durchmesser des Stabes auf 18 mm und bei jedem weiteren Stich um je 2 mm reduziert wurde. Dabei wurde so vorgegangen, daß auf je 2 thermomechanischen Operationen eine Homogenisierungsglühung folgte. Der auf 8 mm Durchmesser heruntergehämmerte Stab wurde schließlich einer abschließenden Glühung im Argonstrom während 15 min bei einer Temperatur von 950°C unterworfen und unmittelbar daraufhin in Wasser abgeschreckt. Die Prüfung ergab für das Werkstück eine Dichte von 99,5–99,8% des theoretischen Wertes.

10

15

20

Selbstverständlich kann der Zyklus thermomechanische Bearbeitung/Homogenisierung beliebig lang, bis zum Erreichen der endgültigen Form des Werkstückes fortgesetzt werden. Dabei ist bei Erreichen der theoretischen Dichte eine weitere Homogenisierung in der Regel nicht mehr notwendig.

25

#### Ausführungsbeispiel II:

30

Es wurde ein Rundstab aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

|            |             |
|------------|-------------|
| Aluminium: | 13,5 Gew.-% |
| Nickel:    | 4 Gew.-%    |
| Kupfer:    | 82,5 Gew.-% |

35

Die unter dem Beispiel I angegebenen Pulver wurden wie folgt eingewogen und während 15 min in einem Taumelmischer gemischt:

40

|           |         |
|-----------|---------|
| Pulver A: | 883,8 g |
| Pulver B: | 76,2 g  |
| Pulver C: | 40 g    |
| Total:    | 1000 g  |

45

240 g dieser Pulvermischung wurden in ein weichgeglühtes Kupferrohr von 18 mm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke abgefüllt und durch Abdecken der Enden und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Hierauf wurde das Rohr samt Pulver bei einem Druck von 10 000 bar isostatisch gepreßt und der Preßling im Wasserstoff/Stickstoff-Strom bei einer Temperatur von 750°C während 2 h reduziert und vorgesintert und anschließend im Argonstrom bei einer Temperatur von 800°C während 25 h fertiggesintert. Daraufhin wurde das Werkstück abwechselungsweise je 2 Rundhämmeroperationen und einer Homogenisierungsglühung bei je 900°C ähnlich Beispiel I unterworfen. Der auf 6 mm heruntergehämmerte Stab wurde einer abschließenden Glühung bei 1000°C während 10 min im Argonstrom unterzogen und in Wasser abgeschreckt. Die Dichte betrug 99,5% des theoretischen Wertes.

50

55

#### Ausführungsbeispiel III:

Es wurde ein Band aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

60

|            |           |
|------------|-----------|
| Aluminium: | 13 Gew.-% |
| Nickel:    | 3 Gew.-%  |
| Kupfer:    | 84 Gew.-% |

65

Die unter dem Beispiel I angegebenen Pulver wurden wie folgt eingewogen und während 12 min in einem Taumelmischer gemischt:

|   |           |         |
|---|-----------|---------|
| 5 | Pulver A: | 900,2 g |
|   | Pulver B: | 69,8 g  |
|   | Pulver C: | 30 g    |
|   | Total:    | 1000 g  |

240 g dieser Pulvermischung wurden in ein weichgeglühtes Tombakrohr von 20 mm Innendurchmesser und 1,6 mm Wandstärke abgefüllt und durch Abdecken der Enden und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Hierauf wurde das Rohr samt Pulver bei einem Druck von 12 000 bar isostatisch gepreßt und der Preßling im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 850°C während 1 1/2 h reduziert und vorgesintert und anschließend im Argonstrom bei einer Temperatur von 820°C während 22 h fertiggesintert. Daraufhin wurde das Werkstück in 2 Rundhämmerstichen bei einer Temperatur von 900°C auf 18 bzw. 16 mm Durchmesser reduziert und während 1 h im Argonstrom bei 920°C homogenisiert. Es folgten nochmals 2 Rundhämmerstiche bei 900°C, so daß der Stab schließlich einen Durchmesser von 13 mm hatte. Nach abermaliger Homogenisierung während 1 h bei 920°C wurde der Stab in mehreren aufeinanderfolgenden Warmwalzoperationen mit jeweils 20–25% Querschnittsabnahme zu einem Band von 1,5 mm Dicke und 20 mm Breite heruntergewalzt. Nach einer abschließenden Glühung bei 950°C während 12 min wurde das Band in Wasser abgeschreckt. Die Dichte des fertigen Bandes betrug 99,7%.

#### Ausführungsbeispiel IV:

Es wurde ein Vierkantstab aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

|    |            |              |
|----|------------|--------------|
| 30 | Aluminium: | 12,75 Gew.-% |
|    | Nickel:    | 4 Gew.-%     |
|    | Kupfer:    | 83,25 Gew.-% |

Die unter dem Beispiel I angegebenen Pulver wurden wie folgt eingewogen und während 10 min in einem Taumelmischer gemischt.

|    |           |         |
|----|-----------|---------|
| 35 | Pulver A: | 892,2 g |
|    | Pulver B: | 67,8 g  |
|    | Pulver C: | 40 g    |
|    | Total:    | 1000 g  |

250 g dieser Pulvermischung wurden in einen Gummischlauch von 35 mm Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von 12 000 bar isostatisch zu einem Zylinder von 31 mm Durchmesser und 80 mm Höhe verpreßt. Der Grünling wurde im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 920°C während 1 h reduziert und vorgesintert und anschließend im Argonstrom bei einer Temperatur von 950°C während 20 h fertiggesintert. Der rohe Sinterkörper wurde auf einen Durchmesser von 30 mm abgedreht, in den Rezipienten einer Strangpresse eingesetzt und bei einer Temperatur von 780°C zu einem Vierkantstab quadratischen Querschnitts von 8 mm Kantenlänge verpreßt. Das Reduktionsverhältnis (Querschnittsabnahme) betrug dabei 11 : 1. Daraufhin wurde der Stab bei einer Temperatur von 920°C während 30 min homogenisiert und anschließend in 2 Stichen auf einer Warmziehbank bei einer Temperatur von 750°C auf eine Kantenlänge von 6 mm heruntergezogen. Nach der abschließenden Glühung bei 900°C während 15 min im Argonstrom wurde der Stab in Wasser abgeschreckt. Die Dichte des fertigen Stabes betrug 99,8% des theoretischen Wertes.

#### Ausführungsbeispiel V:

Es wurde eine runde Platte aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

|    |            |           |
|----|------------|-----------|
| 60 | Aluminium: | 13 Gew.-% |
|    | Nickel:    | 4 Gew.-%  |
|    | Kupfer:    | 83 Gew.-% |

Die unter dem Beispiel I angegebenen Pulver wurden wie folgt eingewogen und während 15 min in einem Taumelmischer gemischt:

|           |         |
|-----------|---------|
| Pulver A: | 889,4 g |
| Pulver B: | 70,6 g  |
| Pulver C: | 40 g    |
| Total:    | 1000 g  |

1000 g dieser Pulvermischung wurden in einen Kunststoffschlauch von 66 mm Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von 12 000 bar isostatisch zu einem Zylinder von 60 mm Durchmesser und 80 mm Höhe zusammengepreßt. Der Grünling wurde im Wasserstoff/Stickstoff-Strom bei einer Temperatur von 880°C während 1 h reduziert und vorgesintert und anschließend im Argonstrom bei einer Temperatur von 930°C während 25 h fertiggesintert. Der rohe Sinterkörper wurde auf einen Durchmesser von 58 mm abgedreht, in eine weichgeglühte Dose aus Weicheisen von 64 mm Außendurchmesser eingeführt und durch Aufsetzen des Deckels und Verlöten in Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Das derart hergestellte Werkstück wurde einer thermomechanischen Bearbeitung unter einer Warmpresse, unterbrochen von Homogenisierungsglühungen, unterzogen. Durch abwechselungsweises Stauchen und Glühen bei 900°C wurde die Höhe des Zylinders sukzessive auf ca. 32 mm reduziert, wobei sich das Material bis auf ca. 95% der theoretischen Dichte verdichtete und nun einen dem Gesenk entsprechenden Durchmesser von 70 mm aufwies. Nach einer zusätzlichen Homogenisierungsglühung bei 950°C während 1 h wurde die vorgeformte kreisrunde Platte mit parallelen ebenen Stirnflächen in ein in ihren Durchmessern abgesetztes Schmiedegesenk eingesetzt und in mehreren Arbeitsgängen, welche durch Zwischenglühungen unterbrochen waren, bei Temperaturen zwischen 1000°C und 750°C auf die fertige Form heruntergeschmiedet. Die 20 mm dicke Platte wies bei einem maximalen Außendurchmesser von 90 mm auf der oberen Seite einen radialen Wulst von 5 x 5 mm und auf der unteren Seite eine zentrale Ausnehmung von 20 mm Durchmesser und 5 mm axialer Tiefe auf. Nach einer abschließenden Glühung bei 980°C während 15 min wurde die Platte in Wasser abgeschreckt. Die Dichte betrug 99,2—99,5% des theoretischen Wertes.

Die Erfindung ist nicht auf die in den Beispielen beschriebenen Größen und Werte beschränkt. Ganz allgemein können die Pulverzusammensetzungen und die Partikelgrößen in folgenden Grenzen variiert und substituiert werden:

|           |                                                                                  |                |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Pulver A: | Vorlegierung                                                                     | 30             |
|           | Kupfer:                                                                          | 84—99 Gew.-%   |
|           | Aluminium:                                                                       | Rest           |
|           | Partikelgröße:                                                                   | 10—200 µm      |
| Pulver B: | Vormischung und/oder Vorlegierung (Schmelzmetallurgisch oder mechanisch legiert) | 35             |
|           | Aluminium:                                                                       | 95—99,5 Gew.-% |
|           | Kupfer:                                                                          | 0,5—5 Gew.-%   |
|           | Partikelgröße:                                                                   | 5—100 µm       |
| Pulver C: | Reines Metall (mindestens eines vorhanden: Substitution)                         | 40             |
|           | Nickel:                                                                          | 0—100 Gew.-%   |
|           | Eisen:                                                                           | 0—100 Gew.-%   |
|           | Mangan:                                                                          | 0—100 Gew.-%   |
|           | Kobalt:                                                                          | 0—100 Gew.-%   |
|           | Partikelgröße:                                                                   | 10—100 µm      |

Die Pulvermischungen bewegen sich in folgenden Grenzen:

|           |               |    |
|-----------|---------------|----|
| Pulver B: | 0,5—10 Gew.-% | 50 |
| Pulver C: | 0—6 Gew.-%    |    |
| Pulver A: | Rest          |    |

Das isostatische Pressen erfordert Drücke von mind. 8000 bar. Das Reduzieren und Vorsintern des Preßlings erfolgt zweckmäßigerweise im Temperaturbereich von 700 bis 1000°C während mindestens 30 min im Wasserstoff- oder Wasserstoff/Stickstoff-Strom. Das Sintern des Preßlings muß oberhalb der Temperatur der eutektoiden Umwandlung, d. h. bei mindestens 700°C während 10 h im Argonstrom durchgeführt werden, um ein möglichst homogenes Gefüge zu erzielen. Die thermomechanische Bearbeitung, welche in einem Warmpressen, Warmstrangpressen, Warm Schmieden, Warmwalzen, Warmziehen und/oder Warm-Rundhämmern bestehen kann, soll bei Temperaturen zwischen 700 und 1000°C bewerkstelligt werden, desgleichen das dazwischengeschaltete Homogenisieren im Inertgasstrom (Zwischenglühen) bei mindestens 700°C während mindestens 30 min. Das abschließende Glühen im Argonstrom wird bei Temperaturen zwischen 700 und 1050°C ( $\beta$ -Mischkristallgebiet) während 10 bis 15 min durchgeführt und das Werkstück sofort danach in Wasser abgeschreckt.

Für die meisten thermomechanischen Bearbeitungsarten ist es zweckmäßig, das Material zuvor in eine duktile, mit ihm chemisch nicht reagierende metallische Hülle einzukapseln, die am Schluß der Formgebung als Oberflächenschicht in den meisten Anwendungsfällen mechanisch oder chemisch entfernt wird. Als Werkstoffe für die Hülle bieten sich vor allem weichgeglühte Metalle und Legierungen wie Kupfer, Kupferlegierungen und Weicheisen an. Das Einkapseln kann unmittelbar vor der thermomechanischen Bearbeitung erfolgen, indem der Sinterkörper zuvor eine mechanische Oberflächenbehandlung durch Abdrehen, Fräsen, Hobeln etc. erfährt, oder es kann das Pulver direkt statt in einen Gummi- oder Kunststoffschlauch in ein entsprechendes Rohr, eine Dose etc. eingefüllt werden.

Durch das erfindungsgemäße pulvermetallurgische Verfahren wird die Herstellung von Werkstücken aus einer Gedächtnislegierung des Cu/Al- und Cu/Al/Ni-Typs ermöglicht, welche gegenüber herkömmlich, d. h. schmelzmetallurgisch erzeugten Körpern ein feinkörniges Gefüge aufweisen und gegebenenfalls Dispersoide in Form von fein verteilten Oxydpartikeln enthalten. Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Dehnung, Kerbzähigkeit und das Arbeitsvermögen derartiger Werkstücke sind bedeutend besser als diejenigen gegossener und/oder weiterhin warmgekneter Körper. Damit wird diesem Legierungstyp ein weiteres Anwendungsgebiet erschlossen.

Eine Gegenüberstellung für die Legierung mit 13 Gew.-% Aluminium, 3 Gew.-% Nickel und 84 Gew.-% Kupfer dient zur Illustration der oben erwähnten Unterschiede:

|                                                               | Gußverfahren | Erfindungsgemäßes Verfahren |
|---------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------|
| Korngröße ( $\mu\text{m}$ )                                   | 1500         | 30                          |
| Zugfestigkeit (MPa)                                           | 440          | 540                         |
| 0,2% Streckgrenze (MPa)                                       | 360          | 310                         |
| Dehnung (%)                                                   | 0,6          | 4,1                         |
| Härte HV10 (950°C/10'/WQ)                                     | 180–210      | 250–280                     |
| Geleistete Arbeit (MJ/m <sup>3</sup> )<br>(Gegengewicht 4 kg) | 1,23         | 3,38                        |

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Gedächtnislegierung vom Typ Cu/Al oder vom Typ Cu/Al plus mindestens einem der Elemente Ni, Fe, Mn, Co, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a) Herstellung eines Pulvers A mit einer Partikelgröße von 10 bis 200  $\mu\text{m}$  aus einer kupferreichen Vorlegierung mit 84 bis 99 Gew.-% Cu, Rest Al, Herstellung eines Pulvers B mit einer Partikelgröße von 5 bis 100  $\mu\text{m}$  durch Mischen und/oder Legieren von 95 bis 99,5 Gew.-% Aluminiumpulver mit 0,5 bis 5 Gew.-% Kupferpulver, Herstellung eines Pulvers C mit einer Partikelgröße von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  aus mindestens einem der Elemente Nickel, Eisen, Mangan, Kobalt;
- b) Mischen von 0,5 bis 10 Gew.-% des Pulvers B und 0 bis 6 Gew.-% des Pulvers C, Rest Pulver A, in einem Taumelmischer während mindestens 10 min;
- c) Isostatisches Pressen der Pulvermischung in einem Kunststoff- oder Gummischlauch oder in einem Rohr aus weichgeglühtem Kupfer, Eisen oder einer weichen Kupferlegierung bei einem Druck von mindestens 8000 bar;
- d) Reduzieren und Vorsintern des unter c) erzeugten Preßlings im Wasserstoff- oder Wasserstoff/Stickstoff-Strom bei einer Temperatur zwischen 700 und 1000°C während mindestens 30 min;
- e) Sintern des reduzierten und vorgesinterten Preßlings im Argonstrom bei mindestens 700°C während mindestens 10 h;
- f) Abwechslungsweises thermomechanisches Bearbeiten bei einer Temperatur zwischen 700 und 1000°C und Homogenisieren im Inertgasstrom bei einer Temperatur von mindestens 700°C während mindestens 30 min;
- g) Abschließendes Glühen im Argonstrom bei einer Temperatur zwischen 700 und 1050°C während 10 bis 15 min und unmittelbar darauffolgendes Abschrecken in Wasser.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isostatische Pressen in einem Kunststoff- oder Gummischlauch erfolgt und daß das gesinterte Werkstück vor dem Verfahrensschritt f) eine mechanische Oberflächenbehandlung erfährt und daraufhin in einen Mantel aus weichgeglühtem Kupfer, Eisen oder einer weichen Kupferlegierung eingekapselt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Oberflächenbehandlung in einem Abdrehen besteht und das derart bearbeitete Werkstück in ein weichgeglühtes Kupferrohr eingeführt und letzteres durch Abdecken der Enden mittels Stöpsel und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig verschlossen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isostatische Pressen unter c) in einem Rohr aus weichgeglühtem Kupfer, Eisen oder einer weichen Kupferlegierung erfolgt und daß der dadurch gebildete Mantel erst nach dem Verfahrensschritt g) mechanisch oder chemisch entfernt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermomechanische Bearbeiten des Verfahrensschrittes f) in einem Warmpressen, Warmstrangpressen, Warmschmieden, Warmwalzen oder Warmziehen besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermomechanische Bearbeiten des Verfahrensschrittes f) in einem Rundhämmern besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück Stabform aufweist, und daß abwechselungsweise während des Verfahrensschrittes f) auf 2 Rundhämmerstiche bei 950°C eine Homogenisierungsglühung bei 950°C folgt, derart, daß insgesamt 6 Rundhämmerstiche und 2 bis 3 Homogenisierungsglühungen durchgeführt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der unter Verfahrensschritt f) angegebene Zyklus beliebig lang, bis zum Erreichen der endgültigen Form des Werkstücks fortgesetzt wird.

## Claims

1. Process for making a memory alloy of the Cu/Al type or of the type Cu/Al plus at least one of the elements Ni, Fe, Mn and Co, characterised by the following steps:

- a) Preparation of a powder A having a particle size from 10 to 200 µm from a copper-rich master alloy with 84 to 99% by weight of Cu, the remainder being Al, making a powder B having a particle size from 5 to 100 µm by mixing and/or alloying 95 to 99.5% by weight of aluminium powder with 0.5 to 5% by weight of copper powder, and making a powder C having a particle size from 10 to 100 µm from at least one of the elements nickel, iron, manganese and cobalt;
- b) Mixing of 0.5 to 10% by weight of powder B and 0 to 6% by weight of powder C, the remainder being powder A, in a tumbler mixer for at least 10 minutes;
- c) Isostatic pressing of the powder mixture in a plastic or rubber hose or in a tube of soft-annealed copper, iron or a soft copper alloy under a pressure of at least 8.000 bar;
- d) Reducing and presintering the compact produced under c) in a hydrogen stream or hydrogen/nitrogen stream at a temperature between 700 and 1,000°C for at least 30 minutes;
- e) Sintering of the reduced and presintered compact in an argon stream at a temperature of at least 700°C for at least 10 hours;
- f) Alternating thermo-mechanical working at a temperature between 700 and 1,000°C and homogenising in an inert gas stream at a temperature of at least 700°C for at least 30 minutes; and
- g) Final annealing in an argon stream at a temperature between 700 and 1,050°C for 10 to 15 minutes and immediately subsequent quenching in water.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the isostatic pressing is carried out in a plastic or rubber hose and that the sintered workpiece is subjected to a mechanical surface treatment before the process step f) and is then encapsulated in a shell of soft-annealed copper, iron or a soft copper alloy.

3. Process according to Claim 2, characterised in that the mechanical surface treatment consists in turning off, and the workpiece thus machined is introduced into a softannealed copper tube and the latter is completely sealed by covering the ends with a plug and soldering under an argon atmosphere.

4. Process according to Claim 1, characterised in that the isostatic pressing under c) is carried out in a tube of soft-annealed copper, iron or a soft copper alloy, and that the shell thus formed is removed, mechanically or chemically, only after the process step g).

5. Process according to Claim 1, characterised in that the thermo-mechanical working of process step f) consists in warm-pressing, warm-extrusion, warm-forging, warm-rolling or warm-drawing.

6. Process according to Claim 1, characterised in that the thermo-mechanical working of process step f) consists in swaging.

7. Process according to Claim 6, characterised in that the workpiece has the shape of a rod and that,

in alternation during process step f) two swage passes at 950°C are followed by homogenisation annealing at 950°C, in such a way that in total 6 swage passes and 2 to 3 homogenisation annealings are carried out.

8. Process according to Claim 1, characterised in that the cycle indicated under process step f) is continued any number of times, until the final shape of the workpiece has been reached.

## Revendications

1. Procédé de production d'un alliage à mémoire du type Cu/Al ou du type Cu/Al plus au moins l'un des éléments Ni, Fe, Mn, Co, caractérisé en ce qu'il comprend les stades suivants:
  - a) préparation d'une poudre A d'une granulométrie de 10 à 200 µm à partir d'un alliage maître riche en cuivre contenant 84 à 99% en poids de cuivre et pour le reste de l'aluminium, préparation d'une poudre B d'une granulométrie de 5 à 100 µm par mélange et/ou alliage de 95 à 99,5% en poids de poudre d'aluminium avec 0,5 à 5% en poids de poudre de cuivre, préparation d'une poudre C d'une granulométrie de 10 à 100 µm à partir d'au moins un des éléments nickel, fer, manganèse, cobalt;
  - b) mélange de 0,5 à 10% en poids de la poudre B et de 0 à 6% en poids de la poudre C et de la poudre A pour le reste dans un mélangeur à poudres pendant au moins 10 minutes;
  - c) pressage isostatique du mélange des poudres dans un tube souple en matière synthétique ou en caoutchouc ou dans un tube en cuivre ou en fer adouci par recuit ou en un alliage de cuivre ductile sous une pression d'au moins 8000 bars;
  - d) réduction et préfrittage de l'ébauche pressée obtenue en c) dans un courant d'hydrogène ou d'hydrogène/azote à une température de 700 à 1000°C pendant au moins 30 minutes;
  - e) frittage de l'ébauche réduite et préfrittée dans un courant d'argon à au moins 700°C pendant au moins 10 heures;
  - f) traitement thermomécanique à une température de 700 à 1000°C en alternance avec des homogénéisations dans un courant de gaz inerte à une température d'au moins 700°C pendant au moins 30 minutes;
  - g) recuit final dans un courant d'argon à une température de 700 à 1050°C pendant 10 à 15 minutes et trempe à l'eau immédiatement ensuite.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le pressage isostatique est exécuté dans un tube souple en matière synthétique ou en caoutchouc et la pièce frittée est soumise avant le stade f) à un traitement de surface mécanique et est encapsulée ensuite dans une enveloppe en cuivre ou en fer adouci par recuit ou en un alliage de cuivre ductile.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le traitement de surface mécanique consiste en un tournage et la pièce ainsi travaillée est introduite dans un tube de cuivre adouci par recuit, puis celui-ci est complètement fermé par obturation aux extrémités au moyen de bouchons et soudure en atmosphère d'argon.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le pressage isostatique en c) est exécuté dans un tube en cuivre ou en fer adouci par recuit ou en alliage de cuivre ductile et l'enveloppe ainsi formée n'est éliminée par voie mécanique ou chimique qu'après le stade g).
5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermomécanique du stade f) consiste en un pressage à chaud, une extrusion à chaud, un forgeage à chaud, un laminage à chaud ou un étirage à chaud.
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermomécanique au stade f) consiste en un martelage circulaire.
7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la pièce présente la forme d'un barreau et au cours du stade f) 2 passes de martelage circulaire à 950°C sont exécutées en alternance avec un recuit d'homogénéisation à 950°C de manière à effectuer au total 6 passes de martelage circulaire et 2 à 3 recuits d'homogénéisation.
8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le cycle indiqué au stade f) est poursuivi à volonté jusqu'à atteindre la forme finale de la pièce.